

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-055509  
(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl. C08L 83/04  
H01L 21/283  
H01L 21/312  
// C09D183/04  
C09J183/04

(21)Application number : 11-231675 (71)Applicant : JSR CORP  
(22)Date of filing : 18.08.1999 (72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI  
SUGITA HIKARI  
YAMADA KINJI

**(54) COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND MATERIAL FOR INSULATING FILM FORMATION**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film forming compsn. for an interlayer insulating film in a semiconductor element, etc.

**SOLUTION:** This compsn. contains A) a hydrolyzed or condensed compd. of at least one compd. selected from a compd. represented by formula I, HSi(OR1)3 (wherein R1 is a monovalent org. group), a compd. represented by formula II, R2aSi(OR3)4-a (wherein R2 is a fluorine atom or a monovalent org. group; R3 is a monovalent org. group; and (a) is an integer of 0-2), and a compd. represented by formula III, R4b(R5O)3-bSi-(R8)d-Si(OR6)3-cR7c (wherein R4-R7 are each a monovalent org. group, (b) and (c) are each an integer of 0-2), R8 is an oxygen atom or a group represented by -(CH2)n-, (n) is 1-6, and (d) is 0 or 1). B) at least one compd. selected from a platinum compd., a palladium compd. and a rhodium compd., and C) a compd. contg. at least two bonds selected from a C-C double bond, a C-C triple bond, and a ketone bond in a molecule.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-55509

(P2001-55509A)

(43)公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 83/04  
H 0 1 L 21/283  
21/312  
// C 0 9 D 183/04  
C 0 9 J 183/04

識別記号

F I  
C 0 8 L 83/04  
H 0 1 L 21/283  
21/312  
C 0 9 D 183/04  
C 0 9 J 183/04

テ-ヤコ-ト(参考)

C  
C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-231675

(22)出願日 平成11年8月18日 (1999.8.18)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 杉田 光

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

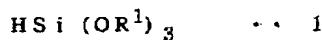
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57)【要約】 (修正有)

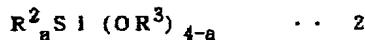
【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜の膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 A) A-1式1で表される化合物、



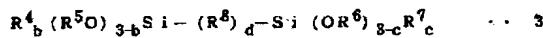
(R<sup>1</sup>は1価の有機基を示す。)

A-2式2で表される化合物



(R<sup>2</sup>はフッ素原子または1価の有機基を、R<sup>3</sup>は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。)

A-3式3で表される化合物



(R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>は、1価の有機基を、bおよびcは、0~2の数を、R<sup>8</sup>は酸素原子または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基を、nは1~6を、dは0または1を示す。)から選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物

B) 白金化合物、バラジウム化合物、ロジウム化合物の群から少なくとも1種とならびに

C) 炭素-炭素2重結合、3重結合及びケトン結合から選ばれる結合を分子内に2以上有する化合物を含む。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、

$\text{HSi}(\text{OR}^1)_a \cdots \cdots \cdots (1)$

( $\text{R}^1$ は1価の有機基を示す。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物 \*

$\text{R}^4 \text{Si}(\text{R}^5\text{O})_{a-b} \text{Si}(\text{R}^6)_{b-c} \cdots \cdots \cdots (2)$

( $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 $\text{R}^6$ は酸素原子または $-(\text{CH}_2)_n-$ で表される基を示し、 $n$ は1~6を、 $d$ は0または1を示す。)

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方

(B) 白金化合物、パラジウム化合物、ロジウム化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物

ならびに

(C) 炭素-炭素2重結合、炭素-炭素3重結合およびケトン結合から選ばれる結合を分子内に2以上有する化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分がチタン、ジルコニウム、アルミニウムの群から選ばれる少なくとも1種の金属キレート化合物および/または酸触媒の存在下に加水分解したものであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 組成物中の(A)成分と(B)の使用割合が、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(B)成分0.00001~1重量部であることを特徴とする請求項1~2記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 (C)成分の常圧での沸点が150°C以上であることを特徴とする請求項1~3記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 組成物中の(A)成分の総量に対する(A-1)成分の使用割合が、5~50重量% (完全加水分解縮合物換算)であることを特徴とする請求項1~4記載の膜形成用組成物。

【請求項6】 さらに $\beta$ -ジケトン、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物および(メタ)アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする請求項1~5記載の膜形成用組成物。

【請求項7】 請求項1~6記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に關し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の耐クラック性、機械的強度、Chemical Mechanical Polishing

\*  $\text{R}^2 \text{Si}(\text{OR}^3)_{a-b} \cdots \cdots \cdots (2)$

( $\text{R}^2$ はフッ素原子または1価の有機基を示し、 $\text{R}^3$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0~2の整数を表す。)

および

(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物

$\text{R}^4 \text{Si}(\text{OR}^5)_{a-b} \text{R}^7 \cdots \cdots \cdots (3)$

ng (CMP)耐性に優れ、かつ低誘電率の塗膜が得られる膜形成用組成物に関する。

10 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ( $\text{SiO}_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率で機械的強度特性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

20 【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、

チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

30 【0004】また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

40 【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存

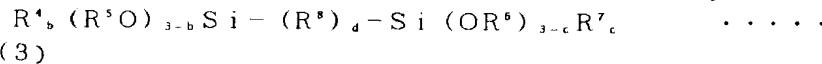
在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せた場合、塗膜の耐クラック性、機械的強度、CMP耐性、低誘電率などをバランスよく有するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の耐クラック性、機械的強度、Chemical Mechanical

Polishing (CMP) 耐性に\*



( $R^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ および $R^7$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、 $R^8$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 $n$ は1～6を、 $d$ は0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方

(B) 白金化合物、パラジウム化合物、ロジウム化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物

ならびに

(C) 炭素-炭素2重結合、炭素-炭素3重結合およびケトン結合から選ばれる結合を分子内に2以上有する化合物

を含有することを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

【0010】(A) 成分

(A-1) 成分

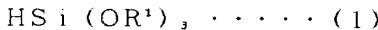
上記一般式(1)において、 $R^1$ は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-ブロボキシシラン、トリ-i so-ブロボキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-se c-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシランを挙げることができ、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-ブロボキシシラン、トリ-i so-ブロボキシシランが特に好ましい。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0011】(A-2) 成分

\* 優れ、かつ低誘電率の塗膜が得られる層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明は、

(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



( $R^1$ は1価の有機基を示す。)

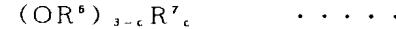
(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



( $R^2$ はフッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^3$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0～2の整数を表す。)

および

(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物



上記一般式(2)において、 $R^2$ および $R^3$ の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(2)において、 $R^2$ は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(2)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0012】一般式(2)で表される化合物の具体例としては、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-ブロボキシシラン、フルオロトリ-i so-ブロボキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-se c-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラ-i so-ブロボキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-se c-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロボキシシラン、メチルトリ-i so-ブロボキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-se c-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-ブロボキシシラン、エチルトリ-i so-ブロボキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-se c-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-ブロボキシシラン、ビニルトリ-i so-ブロボキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-se c-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン。

シラン、ジメチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-i so-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロビルジメトキシシラン、ジ-n-プロビルジエトキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-i so-プロポキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-i so-ブトキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブロビル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブロビル-ジ-フェノキシシラン、ジ-i so-ブロビルジメトキシシラン、ジ-i so-ブロビルジエトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-n-ブロポキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-i so-ブロポキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-フェノキシシラン、ジ-i so-ブロビルジメトキシシラン、ジ-i so-ブロビルジエトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-i so-ブロポキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-i so-ブロビル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-i so-ブロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-i so-ブロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニルエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニル-ジ-n-ブロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニル-ジ-i so-ブロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニルトリメトキシシラン、ヤ-アミノプロビルトリメトキシシラン、ヤ-グリシド

キシプロビルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロビルトリエトキシシラン、アートリフロロプロビルトリメトキシシラン、アートリフロロプロビルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラン-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*isobutyl*-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*isobutyl*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0013】(A-3)成分

上記一般式(3)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(3)のR<sup>8</sup>である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(3)のうち、R<sup>8</sup>が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキ

サメトキシシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなど  
10 を、好ましい例として挙げることができる。一般式

キシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジフェニルジシラン、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジフェニルジシラン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げができる。本発明において、(A)成分としては、上記(A-1)成分および(A-2)成分および/または(A-3)成分を用い、(A-1)成分、(A-2)および(A-3)成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

【0014】組成物中の(A)成分の総量に対する(A-1)成分の使用割合は、好ましくは5~50重量% (完全加水分解縮合物換算)であり、5~40重量%が特に好ましい。(A-1)成分の使用量が5重量%未満であると、塗膜の機械的強度が劣るものとなり、(A-1)成分の使用量が50重量%を越えると塗膜の吸水により機械的強度が経時的に低下してしまう。

【0015】本発明において、加水分解とは、上記(A)成分に含まれるR<sup>1</sup>O-基、R<sup>2</sup>O-基、R<sup>3</sup>O-基、およびR<sup>6</sup>O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。加水分解に使用する水は、上記(A)成分中のアルコキシリル基1モル当たり、

0.25~3モル、好ましくは、0.3~2.5モルの水を用いる。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ない。本発明において縮合とは(A)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してS i-O-S i結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。なお、

(A)成分の加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

【0016】また、(A)成分を加水分解、部分縮合させる際には、触媒を使用する。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブロボキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-ブロボキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、

ニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-プロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-i-プロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベニタン酸、ヘキサン酸、ヘブタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、キ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。有機塩基としては、例えばビリジン、ビロール、ビペラジン、ビロリジン、ビペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げができる。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物、有機酸を挙げができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0017】上記触媒の使用量は(A)成分(完全加水分解縮合物換算)のそれぞれ100重量部に対して、通

常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。また、触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。

#### 【0018】(B)成分

本発明に使用する(B)成分は、白金化合物、パラジウム化合物、ロジウム化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。かかる(B)成分としては、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金とオレフィンの錯体、白金とケトン類の錯体、白金とビニルシロキサンの錯体、アルミナまたはシリカなどの担体に白金を保持させたもの、白金黒などで例示される白金化合物；テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム黒などで例示されるパラジウム化合物；テトラキス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ロジウム黒などで例示されるロジウム化合物などを挙げることができ、これらの中でも塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ロジウムが特に好ましい。組成物中の(A)成分と(B)の使用割合は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(B)成分0.00001~1重量部であり、好ましくは(B)成分0.00001~0.5重量部である。(B)成分の量が0.00001重量部未満であると、塗膜の機械的強度が劣るものとなり、1重量部を越えると、溶液の保存安定性が劣るものとなる。

#### 【0019】(C)成分

本発明において(C)成分としては、例えばジビニルベンゼン、ジエチルベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、クオータフェニルなどのベンゼン含有化合物やその置換誘導体；ジアセチレン、トリアセチレンなどのアセチレン基含有化合物やその置換誘導体；チオフェン、ビチオフェン、ターチーフェン、ビロールなどの複素環化合物やその置換誘導体；ビニルトリアルコキシシランの加水分解縮合物、ビニルトリアルコキシシランとアルキルアルコキシシランおよび/またはテトラアルコキシシランの加水分解縮合物などのビニル基を含有するシロキサン化合物；キノン、ビス(シクロペンタジエノン)、フェニルベンゾフェニルケトンなどのケトン基含有化合物などを挙げることができ、ジビニルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジアセチレン、ビチオフェン、ターチオフェン、ビニルトリアルコキシシランの加水分解縮合物、ビニルトリアルコキシシランとアルキルアルコキシシランおよび/またはテトラアルコキシシランの加水分解縮合物などのビニル基を含有するシロキサン化合物、キノンを特に好ましい例として挙げができる。

【0020】(A)成分に対する(C)成分の使用割合は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(C)成分1~20重量部、好ましくは

1~15重量部である。(C)成分の量が1重量部未満であると、塗膜の機械的強度が劣るものとなり、20重量部を越えると、溶液の保存安定性が劣るものとなる。

【0021】本発明の膜組成物は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分を有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-ブロビルベンゼン、i-ブロビルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-ブロビルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-ブロバノール、i-ブロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ベンタノール、i-ベンタノール、2-メチルブタノール、sec-ベンタノール、t-ベンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサンノール、2-メチルベンタノール、sec-ヘキサンノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサンノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサンノール、メチルシクロヘキサンノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ベンタンジオール-2,4、2-メチルベンタンジオール-2,4、ヘキサンジオール-2,5、ヘブタンジオール-2,4、2-エチルヘキサンジオール-1,3、ジエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリエチレングリコール、トリブロビレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロビルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ベンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-ブロビルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシ

ルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-ブロビレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-ブロビル、酢酸i-ブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ベンチル、酢酸sec-ベンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シウ酸ジエチル、シウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、3-メトキシメチルプロピオネート、3-エトキシエチルプロピオネート等のエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオニンアミド、N-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ブロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0022】本発明の膜形成用組成物は、上記の有機溶剤を含有するが、(A)成分を加水分解および/または部分縮合する際に同様な溶剤を使用することができる。

【0023】具体的には(A)成分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加する。この際触媒は有機溶剤中に予め添加しておいても良いし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいても良い。この際の反応温度としては、通常0~100°C、好ましくは15~80°Cである。

【0024】また、膜形成用組成物を構成するにあたり、組成物中の沸点100°C以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100°C以下のアルコールは、上記(A)成分および(B)成分で表される化合物の加水分解および/またはその部分縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留等により除去する事が好ましい。

【0025】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

#### $\beta$ -ジケトン

$\beta$ -ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中の $\beta$ -ジケトン含有量は、

(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。このような範囲で $\beta$ -ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれがない。この $\beta$ -ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

#### 【0026】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30m $\mu$ 、好ましくは10~20m $\mu$ 、固体分濃度が10~45

ド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオニンアミド、N-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ブロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】本発明の膜形成用組成物は、上記の有機溶剤を含有するが、(A)成分を加水分解および/または部分縮合する際に同様な溶剤を使用することができる。

【0023】具体的には(A)成分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加する。この際触媒は有機溶剤中に予め添加しておいても良いし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいても良い。この際の反応温度としては、通常0~100°C、好ましくは15~80°Cである。

【0024】また、膜形成用組成物を構成するにあたり、組成物中の沸点100°C以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100°C以下のアルコールは、上記(A)成分および(B)成分で表される化合物の加水分解および/またはその部分縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留等により除去する事が好ましい。

【0025】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

#### $\beta$ -ジケトン

$\beta$ -ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中の $\beta$ -ジケトン含有量は、

(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。このような範囲で $\beta$ -ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれがない。この $\beta$ -ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

#### 【0026】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30m $\mu$ 、好ましくは10~20m $\mu$ 、固体分濃度が10~45

0重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤、アクリル系界面活性剤等を挙げができる。前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業（株）製）、フロード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子（株）製）、Disperryk（ピックケミー・ジャパン（株）製）、ソルスバース（ゼネカ（株）製）等を挙げができる。これらの界面活性剤は単独または2種以上を組み合わせて使用ができる。

【0027】本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0028】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0029】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ

0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0030】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

### 【0031】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

### 【0032】重量平均分子量（M<sub>w</sub>）

下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C ALC/GPC）

カラム：昭和電工（株）製のSHODEX A-80M（長さ50cm）

測定温度：40℃

流速：1cc/分

### 【0033】耐クラック性

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上にスピンドルコートを用いて塗布した。この際の塗膜の膜厚は1.2μmになるよう調節した。この塗膜をホットプレート上で70℃で3分間、200℃で3分間基板を乾燥し、さらに460℃の真空雰囲気のオープン中で60分基板を焼成した。得られた塗膜付き基板を純水中に5時間浸漬し、塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜表面にクラックが認められない。

×：塗膜表面にクラックが認められる。

## 【0034】機械的強度（弾性率）

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上にスピニコーターを用いて、回転数1,500r.p.m.、30秒の条件で以て塗布した。この塗膜をホットプレート上で70°Cで3分間、200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに460°Cの真空雰囲気のオーブン中で60分基板を焼成した。得られた塗膜の弾性率はナノインデンターXP（ナノインスツルメンツ社製）を用いて、連続剛性測定法により測定した。

## 【0035】CMP耐性

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上にスピニコーターを用いて、回転数1,500r.p.m.、30秒の条件で以て塗布した。この塗膜をホットプレート上で70°Cで3分間、200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに460°Cの真空雰囲気のオーブン中で60分基板を焼成した。得られた膜を以下の条件で研磨した。

スラリー：シリカ-過酸化水素系

研磨圧力：300g/cm<sup>2</sup>

研磨時間：120秒

評価は以下の基準にて行った。

○：塗膜外観に変化なし

△：塗膜外観の一部にはがれやキズがある

×：塗膜全てがはがれる

また、研磨速度を以下のように算出した。

研磨速度（nm/分）＝（初期膜厚）－（50秒研磨後の膜厚）

## 【0036】誘電率

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上にスピニコーターを用いて、回転数1,500r.p.m.、30秒の条件で以て塗布した。この塗膜をホットプレート上で70°Cで3分間、200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに460°Cの真空雰囲気のオーブン中で60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード（株）製のHP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメーター用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

## 【0037】合成例1

石英製セバラブルフラスコ中で、トリメトキシシラン10.7gとメチルトリメトキシシラン135.0gとテトラメトキシシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート1.1gを、ジプロビレングリコールジメチルエーテル139gに溶解させた

のち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を70°Cに安定させた。次に、イオン交換水81gを4時間かけて溶液に添加した。その後、70°Cで2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、ジプロビレングリコールジメチルエーテル288gを添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を288gエバボレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、7,800であった。

## 【0038】合成例2

石英製セバラブルフラスコ中で、トリメトキシシラン10.7gとメチルトリメトキシシラン135.0gとテトラメトキシシラン48.1gを、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート139gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を70°Cに安定させた。次に、シュウ酸5gを溶解させたイオン交換水81gを2時間かけて溶液に添加した。その後、70°Cで2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート288gを添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を288gエバボレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、3,800であった。

## 【0039】比較合成例1

合成例1において、合成例1でトリメトキシシランを添加しなかったこと以外は合成例1と同様に反応を行い、重量平均分子量6,500の反応液③を得た。

## 【0040】実施例1

合成例1で得られた反応液①100gに塩化白金酸0.02gとジエチニルベンゼン1gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた塗膜を水浸漬したが、クラック発生は認められなかった。また、塗膜の弾性率は8.4GPaと高い値であった。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に変化はなく、研磨速度は5.4nm/分とCMP耐性を有していた。また、誘電率を評価したところ、2.69と低い誘電率を示した。

## 【0041】実施例2～8

表1に示す組成で溶液を作製し、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

## 【0042】

## 【表1】

実施例	反応液	(B)成分	(C)成分	クラック	弾性率(GPa)	CMP耐性, 研磨速度(nm/分)	誘電率
1	反応液 ①100g ②0.02g	塩化白金酸 ジエチルベンゼン 1g	無	8.4	○, 5.4	2.69	
2	反応液 ①100g ②0.02g	塩化白金酸 ビニルトリメチシラン加水分解重合物 1g	無	12.3	○, 4.5	2.74	
3	反応液 ①100g ②0.02g	トリエチルフェニル オクタジ(パラジウム) 0.02g	ビニルトリメチシラン加水分解重合物 1g	無	11.2	○, 4.9	2.79
4	反応液 ①100g ②0.02g	ロジウム黒	ビニルトリメチシラン加水分解重合物 1g	無	10.3	○, 5.8	2.78
5	反応液 ①100g ②0.02g	塩化白金酸 タチオフェン 1g	無	6.6	○, 5.8	2.68	
6	反応液 ①100g ②0.02g	塩化白金酸 キル 1g	無	6.4	○, 6.1	2.70	
7	反応液 ①100g ②0.1g	塩化白金酸 ビニルトリメチシラン加水分解重合物 1g	無	9.5	○, 5.3	2.66	
8	反応液 ①100g ②0.02g	塩化白金酸 ビニルトリメチシラン 加水分解重合物 4g	無	10.1	○, 5.2	2.65	

## 【0043】実施例9

合成例1で得られた反応液①100gに塩化白金酸0.02gとジエチルベンゼン1gとアセチルアセトン4gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた塗膜を水浸漬したが、クラック発生は認められなかった。また、塗膜の弾性率は8.2GPaと高い値であった。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に変化はなく、研磨速度は5.6nm/分とCMP耐性を有していた。また、誘電率を評価したところ、2.68と低い誘電率を示した。

## 【0044】実施例10

合成例1で得られた反応液①100gに塩化白金酸0.02gとジエチルベンゼン1gと重量分子量約2,000のポリエチレングリコール10gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた塗膜を水浸漬したが、クラック発生は認められなかった。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に変化はな

く、研磨速度は8.3nm/分とCMP耐性を有していた。また、誘電率を評価したところ、2.38と非常に低い誘電率を示した。さらに、塗膜の弾性率は5.2GPaと非常に低い誘電率の割に高い弾性率であった。

## 【0045】実施例11

合成例1で得られた反応液①100gに塩化白金酸0.02gとジエチルベンゼン1gと重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル10gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた塗膜を水浸漬したが、クラック発生は認められなかった。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に変化はなく、研磨速度は8.4nm/分とCMP耐性を有していた。また、誘電率を評価したところ、2.39と非常に低い誘電率を示した。さらに、塗膜の弾性率は5.0GPaと非常に低い誘電率の割に高い弾性率であった。

## 【0046】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は、実

施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜を水浸漬すると、塗膜表面に多数のクラックが発生した。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に傷が観察された。塗膜の弾性率は3.0 GPaと低い値であった。

【0047】比較例2

合成例1で得られた反応液①100gに塩化白金酸0.02gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、実施例1と同様に評価を行った。得られた塗膜を水浸漬すると、塗膜表面に多数のクラックが発生した。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に傷が観察された。塗膜の弾性率は3.1 GPaと低い値であった。

【0048】比較例3

合成例1で得られた反応液①100gにジエチルベンゼン1gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、実施例1と同様に評価を行った。得られた塗膜を水浸漬すると、塗膜表面に多

数のクラックが発生した。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に傷が観察された。塗膜の弾性率は2.8 GPaと低い値であった。

【0049】比較例4

比較合成例1で得られた反応液③100gに塩化白金酸0.02gとジエチルベンゼン1gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、実施例1と同様に評価を行った。得られた塗膜を水浸漬すると、塗膜表面に多数のクラックが発生した。塗膜のCMP耐性を評価したところ、塗膜の外観に傷が観察された。塗膜の弾性率は2.9 GPaと低い値であった。

【0050】

【発明の効果】本発明の組成物は得られる塗膜の耐クラック性、機械的強度、CMP耐性に優れ、かつ低誘電率である膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

